

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-149924

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

C01G 53/00

H01M 4/32

H01M 10/30

(21)Application number : 10-187254

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 02.07.1998

(72)Inventor : TANIGAWA FUTOSHI  
KATO FUMIO  
DANSUI YOSHITAKA  
YUASA KOJI

(30)Priority

Priority number : 09243821 Priority date : 09.09.1997 Priority country : JP

## (54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline storage battery having high energy density and improved charging and discharging cycle life.

SOLUTION: A nickel hydroxide solid solution particle containing a coating layer of oxides of cobalt with 3 or higher average valence is used as a positive electrode active material. The nickel hydroxide solid solution particle is controlled to have the intensity of an x-ray diffraction peak of the (001) plane at least 1.5 times as high as that of the (101) plane and the half width of the diffraction peak of the (101) plane of  $(0.5-1.1)^{\circ}/2\theta$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP Hei 11-149924 (translation-in-part)

**"POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE  
STORAGE BATTERY AND ALKALINE STORAGE BATTERY"**

CLAIMS

1. A positive electrode active material for alkaline storage battery comprising a nickel hydroxide solid-solution particle including a covering layer of cobalt oxide having a mean valence of cobalt of larger than 3, wherein

said nickel hydroxide solid-solution particle has a diffraction peak intensity of a (001) face in X-ray diffraction not less than 1.5 times as large as that of a (101) face.

2. A positive electrode active material for alkaline storage battery comprising a nickel hydroxide solid-solution particle including a covering layer of cobalt oxide having a mean valence of cobalt of larger than 3, wherein

said nickel hydroxide solid-solution particle has a diffraction peak intensity of a (001) face in X-ray diffraction not less than 1.5 times as large as that of a (101) face; and

a FWHM of a diffraction peak of the (101) face is 0.5 to 1.1 deg/ $2\theta$  (Cu-K  $\alpha$ ).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-149924

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-187254	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 7月2日	(72) 発明者	谷川 太志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-243821	(72) 発明者	加藤 文生 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平9(1997) 9月9日	(72) 発明者	暖水 慶孝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質とアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度で、充放電サイクル寿命特性を向上させたアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 コバルトの平均価数が3価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子はX線回折における(001)面の回折ピーク強度を(101)面のその1.5倍以上とし、(101)の回折ピーク半値幅が $0.5 \sim 1.1^\circ / 2\theta$ のものを正極活物質に用いた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は、X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度が (101) 面のその 1.5 倍以上であるアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 2】コバルト酸化物の量は、水酸化ニッケル固溶体粒子の量に対して 1～10 重量%である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 3】コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は、平均粒径が  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 4】コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は、X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度が (101) 面のその 1.5 倍以上であり、且つ (101) 面の回折ピーク半値幅が  $0.5 \sim 1.1^\circ / 2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) であるアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 5】コバルト酸化物の量は、水酸化ニッケル固溶体粒子の量に対して 1～10 重量%である請求項 4 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 6】コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は、平均粒径が  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 4 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 7】コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は、X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度が (101) 面のその 1.5 倍以上であり、且つ (101) 面の回折ピーク半値幅が  $0.7^\circ / 2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) よりも大きく  $1.05^\circ / 2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) 以下であるアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 8】コバルト酸化物の量は、水酸化ニッケル固溶体粒子の量に対して 1～10 重量%である請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 9】コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は、平均粒径が  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 10】コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物で被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした正極と、水素吸蔵合金あるいはカドミウム酸化物を主体とした負極と、セパレータと、電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度が (101) 面のその 1.5 倍以上であり、且つ (101) 面の回折ピーク半値幅が  $0.7^\circ / 2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) よりも大きく  $1.05^\circ / 2\theta$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) 以下であるアルカリ蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用正極活物質、特に非焼結式正極とこれを用いたアルカリ蓄電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、アルカリ蓄電池は、携帯機器の普及に伴いその高容量化が要望されている。特にニッケル-水素蓄電池は、水酸化ニッケルを主体とした活物質からなる正極と、水素吸蔵合金を活物質とした負極からなる二次電池であり、高容量で高信頼性の二次電池として急速に普及してきている。

【0003】以下に従来のアルカリ蓄電池の正極について説明する。

【0004】アルカリ蓄電池用の正極としては、大別して焼結式と非焼結式とがある。前者はニッケル粉末を焼結して得た多孔度 80% 程度の多孔質ニッケル焼結基板に、硝酸ニッケル水溶液等のニッケル塩溶液を含浸し、次いで、アルカリ水溶液に浸漬するなどして多孔質ニッケル焼結基板中に水酸化ニッケル活物質を生成させて製造するものである。この電極は基板の多孔度をこれ以上大きくする事が困難であるため、充填される活物質質量を増加させる事ができず、高容量化には限界がある。

【0005】また後者の非焼結式正極は、例えば、特開昭 50-36935 号公報に開示されたように、ニッケル金属よりなる三次元的に連続した多孔度 95% 以上のスポンジ状多孔体基板に、活物質である水酸化ニッケルを充填するものであり、これは現在高容量のアルカリ蓄電池の正極として広く用いられている。この非焼結式正極においては高容量化の点から、球状の水酸化ニッケルを多孔体基板に充填することが提案されている。この場合、サイズが  $200 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$  程度のスポンジ状多孔体基板の孔部（ポア）に粒径が数  $\mu\text{m}$  ～ 数  $10\text{ }\mu\text{m}$  の球状水酸化ニッケルを充填する。この構成では、集電が保たれるニッケル金属骨格近傍の水酸化ニッケルは充放電反応がスムーズに進行するが、骨格から離れた水酸化ニッケルの反応は十分に進まない。そこで、この非焼結式正極では充填した水酸化ニッケルの利用率を向上させるために、水酸化ニッケル以外に導電剤を用いて、これで球状の水酸化ニッケル粒子間を電氣的に接続させている。この導電剤としては、水酸化コバルト、一酸化コバルトのようなコバルト酸化物や、金属コバルト、金属ニッケル等が用いられる。これにより、非焼結式正極では高密度に充填した水酸化ニッケル粒子の利用率を高めることが可能となり、焼結式正極に比較し高容量化が図れる。

【0006】さらに近年では、耐過放電特性等に優れた高容量ニッケル正極活物質の製造方法として、水酸化ニッケルに水酸化コバルトを被覆し、その水酸化コバルトをアルカリ共存下で加熱（酸化）処理して高次コバルト

酸化物にする方法が特開平 8-148145 号公報及び特開平 8-148146 号公報に、その製造方法の改良が特開平 9-73900 号公報に開示されている。これは、水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケル粒子を加熱空气中で流動させるか分散させながら、アルカリ水溶液を噴霧し、加熱空気を送り続けてコバルトを熱酸化させる製造方法である。

【0007】しかし、以上のような公報に記載されたアルカリ蓄電池用正極活物質では、活物質粒子表面の被覆層を形成するコバルト酸化物の酸化状態は未だ不十分であり、改良の余地が残されていた。これは、上記したアルカリ共存下での水酸化コバルトの酸化反応が、周囲の温度や共存させるアルカリ水溶液の濃度だけでなく、周囲の水分や酸素量にも大きく影響を受け、これらの制御なしでは未反応分の残留や副反応の併発を避けることができないからである。

【0008】そこで、本発明者等は種々の検討から特願平 9-272341 号公報で開示したような価数が 3 価を超える高導電性を有するコバルト酸化物及びそれを用いた正極活物質の製造法を見いだすことに成功した。これにより、活物質の利用率向上、耐過放電特性の向上をより一層図ったアルカリ蓄電池の作製が可能となった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記正極活物質を用いた場合においても、電池サイクル寿命の改善という点については大きな向上が見られず、課題を残していた。この場合の電池サイクル寿命の劣化は、正極活物質の膨潤に伴う電池内部抵抗の上昇に起因しており、この抑制技術の確立が必要であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質は、コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、この水酸化ニッケル固溶体粒子は、X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度を (101) 面のその 1.5 倍以上としたものである。

【0011】また、この正極活物質の X 線回折における (101) 面の回折ピーク半値幅は  $0.5 \sim 1.1^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) の範囲にあるのが好ましい。

【0012】この正極活物質を主体とした正極と、水素吸蔵合金あるいはカドミウム酸化物を主体とした負極と、セパレータと、電解液とからアルカリ蓄電池を構成すると、そのサイクル寿命特性を大幅に向上させることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の請求項 1 記載の発明は、コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は、X 線回折における

(001) 面の回折ピーク強度を (101) 面のその 1.5 倍以上としたものであり、充放電時のプロトン脱着が起こる水酸化ニッケル結晶面の比率を大きくすることによって活物質反応の可逆性を向上させ、不可逆性ニッケル部分の蓄積等に伴う活物質の膨潤を抑制することができる。

【0014】また、コバルト酸化物の量は水酸化ニッケル固溶体粒子の量に対して 1~10 重量%であるのが好ましい。コバルト酸化物の量が 1 重量%未満では水酸化ニッケル固溶体粒子をコバルト酸化物で均一に被覆することが実質上極めて困難となり、活物質の利用率向上をもたらすことができない。他方、コバルト酸化物が 10 重量%を越える量では導電性を付与するためのコバルト酸化物量が過剰に存在することとなって特性も飽和に達し、正極容量を決める水酸化ニッケル量が相対的に低下して電池容量が下がる結果となる。従って、コバルト酸化物の量は上記範囲が最も適する。

【0015】さらにまた、コバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子は、平均粒径が  $20 \mu\text{m}$  以下であるのが好ましい。コバルト酸化物被覆水酸化ニッケル固溶体粒子の粒径が大きいほどスポンジ状多孔体基板への充填密度は向上する傾向にあるが、粒径が大きすぎると粉末粒子内部までの充放電反応が十分行われず、結果として電極エネルギー密度を低下させることになる。この点を満足させるため、平均粒径は  $20 \mu\text{m}$  以下であるのが好適である。

【0016】請求項 4 記載の発明は、コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は、X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度が (101) 面のその 1.5 倍以上であり、且つ (101) 面の回折ピーク半値幅を  $0.5 \sim 1.1^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) としたものである。X 線回折における物性値を上記範囲にすることによって、充放電時のプロトン脱着が起こる水酸化ニッケルの結晶面を大きくでき、これによって水酸化ニッケル結晶内のプロトン拡散速度を高めることが可能となるため、利用率及び寿命特性に優れた正極活物質とすることができる。

【0017】また、この X 線回折ピーク半値幅は  $0.7^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) よりも大きく、 $1.05^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) 以下の範囲が最も好ましい。

【0018】請求項 10 記載の発明は、コバルトの平均価数が 3 価より大であるコバルト酸化物で被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子を主体とした正極と、水素吸蔵合金あるいはカドミウム酸化物を主体とした負極と、セパレータと、電解液とからなるアルカリ蓄電池であって、前記水酸化ニッケル固溶体粒子は X 線回折における (001) 面の回折ピーク強度が (101) 面のその 1.5 倍以上であり、且つ (101) 面の回折ピーク半値幅が  $0.7^\circ / 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) よりも大きく 1.

10

20

30

40

50

0.5°/2θ (Cu-Kα) 以下としたものであり、サイクル寿命特性が向上した、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池などのアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

【0020】(実施例1~8)

{水酸化ニッケル固溶体粒子の作製} 反応槽内において、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸亜鉛を所定の濃度で混合した酸性1mol/l水溶液と、2mol/lアンモニア水溶液、および水酸化ナトリウム水溶液を一定速度で滴下・攪拌し、pHを維持しながら水酸化ニッケル固溶体粒子を析出させた。この際、反応槽内の維持するpH水準を順に11.5, 12.0, 12.5として水酸化ニッケル固溶体粒子を析出させることにより、X線回折での(101)面ピーク強度に対する(001)面ピーク強度の比がそれぞれ1.5, 1.6, 1.7である水酸化ニッケル固溶体粒子a1, a2, a3を得た。これら水酸化ニッケル固溶体粒子a1, a2, a3は(101)面のピーク半値幅が0.9°/2θであった。

【0021】続いて、同様の操作によって、アンモニア水溶液の濃度水準を順に4, 3, 2.75, 1.25, 1mol/lとし、X線回折での(101)面ピーク半値幅が0.5, 0.65, 0.7, 1.05, 1.1

(単位はいずれも°/2θ)である水酸化ニッケル固溶体粒子a4, a5, a6, a7, a8を得た。これら水酸化ニッケル固溶体粒子a4, a5, a6, a7, a8の(101)面ピーク強度に対する(001)面ピーク強度の比は1.6であった。

【0022】なおここで、水酸化ニッケル固溶体粒子a1~a8のX線回折の測定条件については、下記の通りとした。

【0023】<X線回折条件>

対陰極	Cu
フィルタ	Ni
管電圧	50kV
管電流	100mA
走査速度	1.0°/min.
発散スリット	1°

{コバルト酸化物被覆水酸化ニッケル固溶体粒子の作製}

上記水酸化ニッケル固溶体粒子a1~a8の各々を硫酸コバルト水溶液中に分散させてpHを11に維持しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル固溶体粒子を8種類作製した。この際、被覆する水酸化コバルトの量は水酸化ニッケル固溶体粒子100重量部に対して5重量部となるように調整した。これらの粒子を水洗、乾燥した後、45重量%の

水酸化カリウム水溶液に含浸し、マイクロ波加熱の機能を備えた乾燥装置内に投入して、酸素を送りながら完全乾燥に導き、コバルト平均価数が3価より大であるコバルト酸化物を表面に配置させた水酸化ニッケル固溶体粒子A1~A8に変換した。

【0024】前記の操作によってコバルトの平均価数が3価より大きくなることは、水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粒子(母材の水酸化ニッケル粒子にコバルト元素を含まないもの)について同様の加熱処理を行い、下記の酸化還元滴定によって確認した。そのコバルト原子の平均価数は、3.25価であった。

【0025】<酸化還元滴定>加熱処理後のコバルト酸化物被覆水酸化ニッケル粒子と硫酸第一鉄アンモニウムを混合し、濃塩酸で溶解する。この過程で、2価より大きい価数のコバルトイオンは2価の鉄イオンを3価の鉄イオンに酸化する。得られた水溶液中のコバルトイオン全量をICP発光分析法により求め(定量値1)、一方で先に生じた3価の鉄イオン量を過マンガン酸カリウム水溶液による酸化還元滴定によって求める。(定量値2)、両者の値から、コバルト酸化物のコバルト平均価数を2.0+(定量値2)/(定量値1)なる計算で算出する。

【0026】{非焼結式電極及びアルカリ蓄電池の作製} 上記コバルト酸化物で被覆した水酸化ニッケル粒子A1~A8にそれぞれ純水を加えて活物質ペーストとし、これを多孔度95%の3次元スポンジ状ニッケル多孔体基板に所定量充填し、乾燥した。乾燥後、加圧圧延を行い、所定の大きさに切断加工して電極を作製した。

【0027】上記電極(正極)と、水素吸蔵合金を主体とした負極とを、親水化処理を施したポリプロピレン不織布セパレータを介して捲回し、金属ケースに挿入し、7~8規定の水酸化カリウムを主体とした電解液の所定量を注入した。次いで封口することによって密閉型ニッケル-水素蓄電池(4/3AAAサイズ、公称容量750mAh)の実施例電池1~8とした。

【0028】(比較例1~3) X線回折における(101)面の半値幅が0.9°/2θで、(101)面ピーク強度に対する(001)面ピーク強度の比が1.4である水酸化ニッケル固溶体粒子b1, (101)面の半値幅が0.4°/2θで、(101)面ピーク強度に対する(001)面ピーク強度の比が1.6である水酸化ニッケル固溶体粒子b2、及び(101)面の半値幅が1.2°/2θで(101)面ピーク強度に対する(001)面ピーク強度比が1.6である水酸化ニッケル固溶体粒子b3を用いて、実施例と同様にコバルト酸化物で被覆した水酸化ニッケル固溶体粒子の作製、加熱(酸化)処理、電極作製及び電池作製を行い、比較例電池1~3とした。

【0029】(比較例4~14) 水酸化ニッケル固溶体粒子a1~a8, b1~b3のそれぞれ100重量部に

対して5重量部の水酸化コバルトを混合添加して、これらを多孔度95%の3次元スポンジ状多孔体基板に所定量充填し、乾燥した。乾燥後、加圧圧延・切断加工によって電極とし、実施例と同様に比較例電池4～14を作製した。ここでの比較例電池4～14は従来技術である。

【0030】＜活物質利用率及び充放電サイクル寿命評価＞実施例電池1～8及び比較例電池1～14について、20℃の雰囲気下において、0.1CmA、15時間の充電をした後、0.2CmAで1.0Vまで放電させる試験を2サイクル繰り返し、2サイクル目の電池放電容量から次の計算によって活物質利用率を算出した。\*

\*【0031】活物質利用率(%) = 2サイクル目放電容量(mAh) / {水酸化ニッケル量(g) × 289 (mAh/g)} × 100

一方、上記活物質利用率測定後の電池について3サイクル目以降、1CmAでの充電と、1CmAで0.8Vまでの放電を500サイクル繰り返し、3サイクル目の容量に対しての容量維持率を算出した。そして、それぞれの活物質利用率及び500サイクル時点での容量維持率を実施例電池2を基準に取り、相対比として算出した。結果を(表1)、(表2)にまとめる。

【0032】

【表1】

	コバルトの 平均価数	(001)/(101) ピーク強度比	(101)面の 半値幅 [°/2θ]	活物質の 利用率 [%]	500サイクルでの 容量維持率 [%]
実施例電池1	3価より大	1.5	0.9	99.5	99
実施例電池2	3価より大	1.6	0.9	100(基準値)	100(基準値)
実施例電池3	3価より大	1.7	0.9	100.2	101
比較例電池1	3価より大	1.4	0.9	92.4	85
比較例電池12	2価	1.4	0.9	87	88
比較例電池4	2価	1.5	0.9	93.9	96
比較例電池5	2価	1.6	0.9	94.8	97
比較例電池6	2価	1.7	0.9	95.9	97

【0033】(表1)に示すように、本発明の実施例電池1～3は比較例電池4～6、12と比較して活物質利用率及び充放電サイクルの容量維持率が高く、また、本発明の規制範囲を外れる比較例電池1は十分な特性が得られないことがわかる。従って、コバルトの平均価数が3価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸\*

※化ニッケル固溶体粒子であって、水酸化ニッケル固溶体粒子は、X線回折における(001)面の回折ピーク強度が(101)面のその1.5倍以上である必要がある。

【0034】

【表2】

	コバルトの 平均価数	(001)/(101) ピーク強度比	(101)面の 半値幅 [°/2θ]	活物質の 利用率 [%]	500サイクルでの 容量維持率 [%]
実施例電池4	3価より大	1.6	0.5	96.3	86
実施例電池5	3価より大	1.6	0.65	99.2	97
実施例電池6	3価より大	1.6	0.7	99.5	99
実施例電池2	3価より大	1.6	0.9	100(基準値)	100(基準値)
実施例電池7	3価より大	1.6	1.05	100.2	100
実施例電池8	3価より大	1.6	1.1	100.3	96
比較例電池2	3価より大	1.6	0.4	90.2	64
比較例電池3	3価より大	1.6	1.2	100.4	79
比較例電池13	2価	1.6	0.4	86.4	76
比較例電池7	2価	1.6	0.5	89.5	85
比較例電池8	2価	1.6	0.65	93.7	95
比較例電池9	2価	1.6	0.7	94.2	96
比較例電池5	2価	1.6	0.9	94.8	97
比較例電池10	2価	1.6	1.05	95.1	97
比較例電池11	2価	1.6	1.1	95.2	95
比較例電池14	2価	1.6	1.2	95.3	88

【0035】(表2)に示すように、実施例電池2、4～8は、それぞれの(101)の半値幅と同じ値を有する水酸化ニッケル固溶体粒子を用いた比較例電池5、7～11に対して、それぞれ活物質利用率及び充放電サイクルの容量維持率が高い。言い換えると、(101)面の半値幅が0.5～1.1°/2θの範囲である水酸化

ニッケル固溶体粒子を、平均価数2の水酸化コバルトに代えて平均価数が3価より大であるコバルト酸化物によって被覆して用いた場合、活物質利用率及び充放電サイクルの容量維持率が向上する。

【0036】また、本発明の規制範囲を外れる比較例電池2、3では活物質利用率と充放電サイクルの維持率を

満足に両立させることができない点がわかる。従って、コバルトの平均価数が3価より大であるコバルト酸化物の被覆層を有する水酸化ニッケル固溶体粒子での水酸化ニッケル固溶体粒子は、X線回折における(001)面の回折ピーク強度が(101)面のその1.5倍以上であり、且つ(101)面の半値幅が $0.5 \sim 1.1^\circ / 2\theta$ であることが好ましい。

【0037】さらに実施例電池2, 6, 7は、活物質利用率及び充放電サイクルの容量維持率に最も優れており、このことから(101)面の半値幅が $0.7^\circ / 2\theta$ よりも大きく $1.05^\circ / 2\theta$ 以下であるとさらに良いことがわかる。

【0038】{コバルト被覆量と電池特性との関係を調べる評価} 水酸化コバルトを被覆する工程でその被覆量をそれぞれ0.5, 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11重量%にし、実施例1～6と同様に水洗・乾燥後、45重量%の水酸化カリウム水溶液に含浸し、マイクロ波加熱の機能を備えた乾燥装置内に投入して、酸素を送りながら完全乾燥に導き、コバルト平均価数が3価より大であるコバルト酸化物を配置させた水酸化ニッケル固溶体粒子を作製し、これを電池にした。

【0039】以上の各電池について、電池の充放電による活物質利用率の評価を行った結果を図1に示す。図1は、水酸化ニッケル固溶体粒子に被覆した3価より高次のコバルト酸化物の被覆量と電極エネルギー密度(電極単位体積あたりの活物質質量と利用率との積)の関係を示しており、電極エネルギー密度については5重量%被覆時を100とした相対比で表示している。ここで、被覆量が1重量%より小さい時、あるいは10重量%より大きい時は相対的に電極エネルギー密度が低下する。このことから、電池容量を低下させるため、3価より高次のコバルト酸化物の被覆量は1～10重量%の範囲が好ましい。

【0040】{水酸化ニッケル固溶体粒子の粒径と電池特性との関係を調べる評価} 水酸化ニッケル固溶体粒子を作製する中和工程で、反応槽内における粒子滞留時間を操作することにより、平均粒径の異なる粒子を作製し、以降実施例1～6と同様に水酸化コバルト被覆工程、3価より大きいコバルト酸化物への変換処理を行

い、それぞれ5, 10, 15, 20, 25  $\mu\text{m}$ の平均粒径を有するコバルト酸化物被覆水酸化ニッケル固溶体粒子を用意し、電池作製を行った。なお、コバルト酸化物の被覆量は5重量%とした。

【0041】上記の各電池について、水酸化ニッケル固溶体粒子の平均粒径と電極エネルギー密度の関係を図2に示す。但し、電極エネルギー密度は水酸化ニッケル固溶体粒子の平均粒径が10  $\mu\text{m}$ の時を100として、相対比として表示している。水酸化ニッケル固溶体粒子の平均粒径が25  $\mu\text{m}$ の時は、電極エネルギー密度が低下するため、20  $\mu\text{m}$ 以下が好ましいことがわかる。

【0042】なお、本実施例中では、水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル固溶体粒子の作製に際し、水溶液中での化学反応を利用して被覆層の形成を行ったが、この方法に限定されるものではない。水酸化ニッケル固溶体粒子と水酸化コバルト粉末とを混合し、機械混合時におけるせん断力や衝撃力を利用して粒子表面を水酸化コバルトで被覆させる方法等を用いても、本発明の正極活物質を作製することができる。また、同固溶体粒子の加熱処理(酸化)に際して、高濃度の水酸化カリウム水溶液を共存させたが、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を使用しても同様の効果が得られる。アルカリ湿潤させた固溶体粒子の加熱処理方法として、マイクロ波加熱の機能を備えた乾燥機内で酸素を送り込みながら加熱する方法としたが、これに限定されるものではない。

#### 【0043】

【発明の効果】以上に記したように、本発明の正極活物質は、高い活物質利用率が充放電サイクルの初期から長期にわたって維持されるため、高容量で且つ充放電サイクル寿命特性に優れたアルカリ蓄電池を提供できる。よって、産業上の価値は極めて大きい。

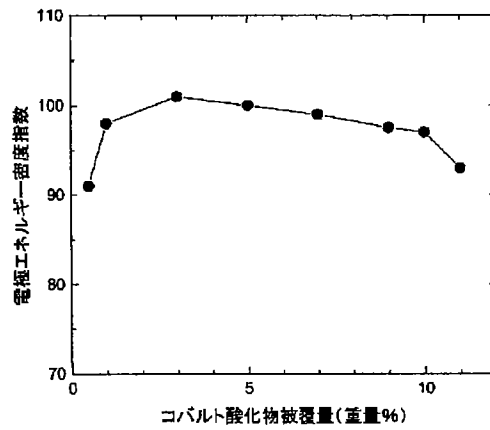
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】水酸化ニッケル固溶体粒子に被覆した3価より高次のコバルト酸化物の被覆量と電極エネルギー密度指数との関係を示す図

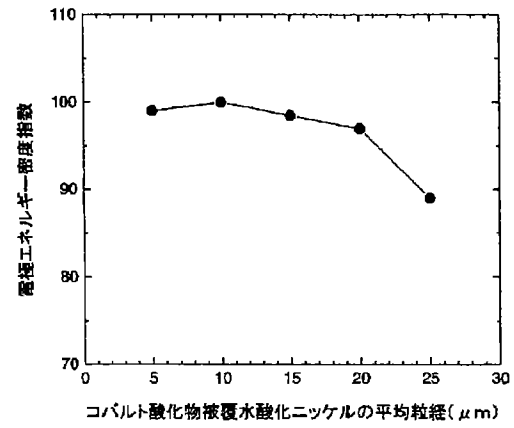
【図2】3価より高次のコバルト酸化物で被覆した水酸化ニッケル固溶体粒子の平均粒径と電極エネルギー密度指数との関係を示す図



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 湯浅 浩次  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内